

(12) NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES  
PATENTWESENS (PCT) VERÖFFENTLICHTE INTERNATIONALE ANMELDUNG

(19) Weltorganisation für geistiges Eigentum  
Internationales Büro



(43) Internationales Veröffentlichungsdatum  
10. Mai 2002 (10.05.2002)

PCT

(10) Internationale Veröffentlichungsnummer  
**WO 02/36701 A1**

(51) Internationale Patentklassifikation<sup>7</sup>: C09D 183/04,  
183/02, 4/00, 183/08, C08K 5/00

(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP01/08167

(22) Internationales Anmeldedatum:  
13. Juli 2001 (13.07.2001)

(25) Einreichungssprache: Deutsch

(26) Veröffentlichungssprache: Deutsch

(30) Angaben zur Priorität:  
100 54 248.4 2. November 2000 (02.11.2000) DE

(71) Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten mit Ausnahme  
von US): INSTITUT FÜR NEUE MATERIALIEN  
GEM. GMBH [DE/DE]; Im Stadtwald, Gebäude 43,  
66123 Saarbrücken (DE). URSAPHARM ARZNEIMIT-  
TEL GMBH & CO. KG [DE/DE]; Industriestrasse,  
66129 Saarbrücken (DE).

(72) Erfinder; und

(75) Erfinder/Anmelder (nur für US): SCHIESTEL,  
Thomas [DE/DE]; Darwinstr. 8b, 70565 Stuttgart  
(DE). SCHIRRA, Hermann [DE/DE]; St. Johannerstr.

41 - 43, 66111 Saarbrücken (DE). SCHMIDT, Helmut  
[DE/DE]; Im Königsfeld 29, 66130 Saarbrücken-Güding-  
en (DE). BUXMANN, Detmar [DE/DE]; Hirschbergstr.  
37, 66121 Saarbrücken (DE).

(74) Anwalt: BARZ, Peter; Kaiserplatz 2, 80803 München  
(DE).

(81) Bestimmungsstaaten (national): AE, AG, AL, AM, AT,  
AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BY, BZ, CA, CH, CN, CR, CU,  
CZ, DE, DK, DM, DZ, EE, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM,  
HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KP, KR, KZ, LC, LK,  
LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX,  
MZ, NO, NZ, PL, PT, RO, RU, SD, SE, SG, SI, SK, SL,  
TJ, TM, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VN, YU, ZA, ZW.

(84) Bestimmungsstaaten (regional): ARIPO-Patent (GH,  
GM, KE, LS, MW, MZ, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZW),  
eurasisches Patent (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ,  
TM), europäisches Patent (AT, BE, CH, CY, DE, DK,  
ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE, TR),  
OAPI-Patent (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GW, ML,  
MR, NE, SN, TD, TG).

Veröffentlicht:

— mit internationalem Recherchenbericht

[Fortsetzung auf der nächsten Seite]

(54) Title: OBJECT HAVING A MICROBICIDE COATING, METHOD FOR THE PRODUCTION THEREOF AND USE OF  
THE SAME

(54) Bezeichnung: MIKROBIZID BESCHICHTETER GEGENSTAND, VERFAHREN ZU DESSEN HERSTELLUNG UND  
DESSSEN VERWENDUNG

(57) Abstract: The invention relates to an object having a microbicide coating, especially a container, at least part of said object  
being coated with an organically modified, inorganic matrix containing a silver colloid. Said coating can be obtained by applying  
a coating composition comprising a) a hydrolyzate or a condensate based on at least one hydrolyzable silane consisting of at least  
one non-hydrolyzable substituent, and b) a silver compound, to the surface of the object, followed by heat treatment and/or radiation  
treatment to form a coating containing a silver colloid. The inventive coated objects are especially suitable for disinfecting, preserva-  
tion, cosmetic, pharmaceutical, or medical purposes. Preferred areas of application are pharmaceutical or medical objects, especially  
containers for medicaments, or objects or components which come into contact with the human body and which need sterilising.

(57) Zusammenfassung: Mikrobizid beschichteter Gegenstand, insbesondere Behälter, der auf mindestens einem Teil eine Be-  
schichtung mit einer Silberkolloide enthaltenden, organisch modifizierten anorganischen Matrix aufweist, die erhältlich ist durch  
Aufbringen einer Beschichtungszusammensetzung umfassend a) ein Hydrolysat oder Kondensat auf Basis von mindestens einem  
hydrolysierbaren Silan mit mindestens einem nicht hydrolysierbaren Substituenten und b) eine Silberverbindung, auf die Oberfläche  
des Gegenstandes und Behandlung mit Wärme und/oder Strahlung unter Bildung der silberkolloidhaltigen Beschichtung. Die erfin-  
dungsgemäß beschichteten Gegenstände eignen sich daher insbesondere für desinfizierende, konservierende, kosmetische, pharma-  
zeutische oder medizinische Zwecke. Gegenstände aus dem pharmazeutischen bzw. medizinischen Bereich, insbesondere Behälter  
für Arzneimittel oder Gegenstände bzw. Komponenten, die mit dem menschlichen Körper in Berührung kommen und bei denen  
Keimfreiheit erforderlich ist, sind bevorzugte Anwendungsgebiete.

WO 02/36701 A1



*Zur Erklärung der Zweibuchstaben-Codes und der anderen Abkürzungen wird auf die Erklärungen ("Guidance Notes on Codes and Abbreviations") am Anfang jeder regulären Ausgabe der PCT-Gazette verwiesen.*

## MIKROBIZID BESCHICHTETER GEGENSTAND, VERFAHREN ZU DESSEN HERSTELLUNG UND DESSEN VERWENDUNG

Die vorliegende Erfindung betrifft mikrobizid beschichtete Gegenstände, insbesondere  
5 Behälter, deren Beschichtung eine Silberkolloide enthaltende, organisch modifizierte  
anorganische Matrix aufweist, ein Verfahren zu deren Herstellung und die Verwendung  
für desinfizierende, konservierende oder medizinische Zwecke.

Es ist bekannt, daß Silberionen eine stark mikrobizide Wirkung ausüben. Die  
10 mikrobizide Wirkung der Silberionen zeigt sich auch dann, wenn silberhaltige  
Verbindungen in einer Matrix, z.B. einer Polymermatrix mit einem ausreichend freien  
Volumen, vorhanden sind und selbst wenn Silberkolloide in eine Matrix eingebunden  
werden. Eine ausreichende Diffusionsgeschwindigkeit von Silberionen an die Ober-  
fläche ist dabei notwendig. Das Silber kann z.B. in Form von löslichen Verbindungen  
15 in Lacklösungen oder in Form von silberkolloidhaltigen Lösungen eingesetzt werden,  
um mikrobizide Beschichtungen zu erhalten.

Lösliche Silberverbindungen haben in der Regel den Nachteil, daß sie relativ rasch  
diffundieren und ihre Wirkung relativ schnell erschöpft ist, insbesondere wenn ein  
20 Kontakt mit Lösungen besteht. Zur Herstellung von silberkolloidhaltigen Beschicht-  
ungszusammensetzungen können die Silberkolloide in eine Beschichtungszu-  
sammensetzung eingemischt werden. Dies hat jedoch den generellen Nachteil, daß  
stabile Silberkolloidlösungen notwendig sind, deren Stabilität in der Regel durch eine  
elektrostatische Stabilisierung (pH-Stabilisierung) erfolgen muß, d.h. es sind  
25 protische Lösungsmittel erforderlich und es müssen bestimmte pH-Werte eingestellt  
werden, so daß für viele Beschichtungssysteme eine Zugabe von Silberkolloiden  
nicht möglich ist.

Bei einem anderen Verfahren werden Silberkolloide in einer Beschichtungszu-  
30 sammensetzung aus glasbildenden Elementen aus Silberverbindungen in situ  
während des Beschichtungsverfahrens erzeugt, so daß Beschichtungen erhalten

werden, die Silberkolloide in einer Glasmatrix enthalten. Nachteil dieses Verfahrens ist jedoch, daß spröde Beschichtungen gebildet werden und zur Bildung der silberkolloidhaltigen Glasmatrix sehr hohe Temperaturen erforderlich sind. Dieses Verfahren ist daher für die Beschichtung von temperaturempfindlichen Gegen-  
5 ständen ungeeignet.

Der Erfindung liegt die Aufgabe zugrunde, auch temperaturempfindliche Gegenstände mit einer silberkolloidhaltigen Beschichtung versehen zu können, wobei in situ erzeugte Silberkolloide bereits bei relativ niedrigen Temperaturen hergestellt  
10 werden können und auch die Härtung der Beschichtung bei relativ niedrigen Temperaturen erfolgen kann. Gleichzeitig sollen größere Kolloide möglich sein, da diese eine hohe Langzeitwirkung aufweisen. Außerdem soll eine Beschichtung mit hoher Elastizität möglich sein, die auch auf Gegenständen mit flexibler Oberfläche anwendbar ist.

15 Überraschenderweise werden diese Anforderungen durch den mikrobizid beschichteten Gegenstand, insbesondere einen Behälter, der vorliegenden Erfindung erreicht, wobei auf mindestens einem Teil des Gegenstandes eine Beschichtung mit einer Silberkolloide enthaltenden, organisch modifizierten anorganischen Matrix vorhanden  
20 ist, die erhältlich ist durch Aufbringen einer Beschichtungszusammensetzung umfassend a) ein Hydrolysat oder Kondensat auf Basis von mindestens einem hydrolysierbaren Silan mit mindestens einem nicht hydrolysierbaren Substituenten und b) eine Silberverbindung, auf die Oberfläche des Gegenstandes und Behandlung mit Wärme und/oder Strahlung unter Bildung der silberkolloidhaltigen  
25 Beschichtung.

Ein weiterer Gegenstand der vorliegenden Erfindung ist ein Verfahren zur Herstellung eines mikrobizid beschichteten Gegenstandes mit einer silberkolloidhaltigen Beschichtung, die eine organisch modifizierte anorganische Matrix aufweist, bei dem man eine  
30 Beschichtungszusammensetzung, umfassend a) ein Hydrolysat oder Kondensat auf Basis von mindestens einem hydrolysierbaren Silan mit mindestens einem nicht

hydrolysierbaren Substituenten und b) eine Silberverbindung, auf zumindest einem Teil der Oberfläche des Gegenstandes aufbringt und mit Wärme und/oder Strahlung unter Bildung der silberkolloidhaltigen Beschichtung behandelt.

- 5 Durch den Gegenstand der Erfindung können silberkolloidhaltige Beschichtungen bei niedrigen Temperaturen erhalten werden, so daß sie für temperaturempfindliche Gegenstände geeignet sind. Eine hohe Elastizität der Schicht ermöglicht eine Beschichtung flexibler Gegenstände. Die erfindungsgemäß beschichteten Gegenstände zeichnen sich durch eine stark mikrobizide Wirkung aus.

10

Bei dem zu beschichtenden Gegenstand kann es sich um jeden beliebigen Gegenstand handeln. Wegen der mikrobiziden Wirkung eignen sich die erfindungsgemäß beschichteten Gegenstände insbesondere für desinfizierende, konservierende, kosmetische oder pharmazeutische bzw. medizinische Zwecke. Für

15 Gegenstände im pharmazeutischen bzw. medizinischen Bereich, z.B. für beschichtete Behälter für Arzneimittel oder für Gegenstände bzw. Komponenten, die mit dem menschlichen Körper in Berührung kommen und keimfrei bleiben sollen, ist die vorliegende Erfindung besonders geeignet.

- 20 Bevorzugt handelt es sich daher um einen Gegenstand zur Aufbewahrung von festen (z.B. salbenartigen), flüssigen oder gasförmigen Medien, insbesondere zur Aufbewahrung von flüssigen Medien, z.B. Lösungen. Bei den Behältern kann es sich z.B. um Flaschen, Fläschchen, Ampullen, (verschließbare) Beutel, Verpackungen, wie Blister, Dosen, Sprühflaschen oder -dosen und Tuben handeln. Bei den aufzu-
- 25 bewahrenden Medien handelt es sich insbesondere um Arzneimittel, bevorzugt in flüssiger Form, z.B. als Lösung, oder andere im medizinischen Bereich verwendete Medien, z.B. isotone Kochsalzlösungen und Aufbewahrungs- oder Reinigungsmittel für Kontaktlinsen. Besonders bevorzugt sind Behälter für Nasensprays und Augentropfen. Natürlich können die Behälter auch auf anderen Gebieten verwendet
- 30 werden.

Weitere bevorzugte Gegenstände, die erfindungsgemäß beschichtet werden, sind im medizinischen Bereich verwendete Gegenstände oder Geräte oder Teile davon, z.B. Operationsinstrumente, Tablettts und Schläuche.

- 5 Der Gegenstand kann vollständig oder teilweise beschichtet werden. Beispielsweise kann es zweckmäßig sein, Behälter wie Arzneimittelfläschchen nur auf den innen befindlichen Oberflächen zu beschichten, während die äußere Oberfläche unbeschichtet bleibt. Der Gegenstand kann aus einem oder mehreren Materialien bestehen, z.B. können verschiedene Komponenten des Gegenstandes aus verschiedenen Materialien bestehen.

- Der zu beschichtende Gegenstand bzw. der Teil des Gegenstandes der beschichtet wird (Substrat) kann aus jedem beliebigen Material sein, z. B. aus Metall, Glas, Keramik, Glaskeramik, Kunststoff oder Papier. Da ein besonderer Vorteil der vorliegenden Erfindung darin besteht, daß silberkolloidhaltige Beschichtungen erhalten werden können, ohne daß hohe Temperaturen eingesetzt werden müssen, ist die Erfindung für thermisch empfindliche Gegenstände besonders geeignet. Daher werden bevorzugt Gegenstände bzw. Teile von Gegenständen aus Kunststoff verwendet. Beispiele für Kunststoffe sind Polyethylen, Polypropylen, Polyacrylat, wie Polymethylmethacrylat und Polymethylacrylat, Polyvinylbutyral, Polycarbonat, Polyurethane, ABS-Copolymere oder Polyvinylchlorid, wobei Polyethylen besonders bevorzugt ist. Der Gegenstand kann auf die übliche Weise vorbehandelt werden, z. B. um eine Reinigung, eine Entfettung oder eine bessere Haftung mit der Beschichtung zu erreichen. Selbstverständlich kann das zu beschichtende Teil des Gegenstandes als Substrat zunächst separat beschichtet werden und danach zum fertigen Gegenstand zusammengefügt werden.

- Die eingesetzte Beschichtungszusammensetzung umfaßt a) ein Hydrolysat oder Kondensat auf Basis von mindestens einem hydrolysierbaren Silan mit mindestens einem nicht hydrolysierbaren (kohlenstoffhaltigen) Substituenten und b) eine Silberverbindung. Das Hydrolysat oder Kondensat wird bevorzugt durch teilweise Hydro-

lyse oder Kondensation von einem oder mehreren Silanen der allgemeinen Formel (I)



erhalten, worin die Reste R gleich oder verschieden sind und nicht hydrolysierbare Gruppen darstellen, die Reste X gleich oder verschieden sind und hydrolysierbare Gruppen oder Hydroxylgruppen bedeuten und a den Wert 1, 2 oder 3 hat, wobei ein Wert von 1 bevorzugt ist.

Bei den Organosilanen der Formel (I) sind die hydrolysierbaren Gruppen X beispielsweise Wasserstoff oder Halogen (F, Cl, Br oder I, insbesondere Cl und Br), Alkoxy (vorzugsweise C<sub>1-6</sub>-Alkoxy, insbesondere C<sub>1-4</sub>-Alkoxy, wie z.B. Methoxy, Ethoxy, n-Propoxy, i-Propoxy, n-Butoxy, i-Butoxy, sek.-Butoxy und tert.-Butoxy), Aryloxy (vorzugsweise C<sub>6-10</sub>-Aryloxy, wie z.B. Phenoxy), Acyloxy (vorzugsweise C<sub>1-6</sub>-Acyloxy, wie z.B. Acetoxy oder Propionyloxy), Alkylcarbonyl (vorzugsweise C<sub>2-7</sub>-Alkylcarbonyl, wie z.B. Acetyl), Amino, Monoalkylamino oder Dialkylamino, wobei die Alkylgruppen vorzugsweise 1 bis 12, insbesondere 1 bis 6 Kohlenstoffatome, aufweisen. Bevorzugte hydrolysierbare Reste sind Halogen, Alkoxygruppen und Acyloxygruppen. Besonders bevorzugte hydrolysierbare Reste sind Alkoxygruppen, insbesondere Methoxy und Ethoxy.

R ist ein nicht hydrolysierbarer organischer Rest, der gegebenenfalls eine funktionelle Gruppe tragen kann. Beispiele für R sind Alkyl (vorzugsweise C<sub>1-6</sub>-Alkyl, wie Methyl, Ethyl, n-Propyl, Isopropyl, n-Butyl, s-Butyl und t-Butyl, Pentyl, Hexyl oder Cyclohexyl), Alkenyl (vorzugsweise C<sub>2-6</sub>-Alkenyl, wie z.B. Vinyl, 1-Propenyl, 2-Propenyl und Butenyl), Alkynyl (vorzugsweise C<sub>2-6</sub>-Alkynyl, wie z.B. Acetylenyl und Propargyl) und Aryl (vorzugsweise C<sub>6-10</sub>-Aryl, wie z.B. Phenyl und Naphthyl).

Spezielle Beispiele für funktionelle Gruppen des Restes R sind, neben den bereits vorstehend genannten Gruppen mit ungesättigten C-C-Bindungen, die Epoxy-,

Hydroxy-, Ether-, Amino-, Monoalkylamino-, Dialkylamino-, z.B. mit den vorstehend definierten C<sub>1-8</sub>-Alkylgruppen, Amid-, Carboxy-, Mercapto-, Thioether-, Vinyl-, Isocyanat-, Acryloxy-, Methacryloxy-, Säureanhydrid-, Säurehalogenid-, Cyano-, Halogen-, Aldehyd-, Alkylcarbonyl-, Sulfonsäure- und Phosphorsäuregruppe. Diese funktionellen Gruppen sind über Alkyl-, Alkenyl- oder Aryl-Brückengruppen, die durch Sauerstoff- oder Schwefelatome oder -NH-Gruppen unterbrochen sein können, an das Siliciumatom gebunden. Die genannten Brückengruppen leiten sich z.B. von den oben genannten Alkyl-, Alkenyl- oder Arylresten ab. Die Reste R enthalten vorzugsweise 1 bis 18, insbesondere 1 bis 8 Kohlenstoffatome. Die genannten Reste R und X können gegebenenfalls einen oder mehrere übliche Substituenten, wie z.B. Halogen oder Alkoxy, aufweisen.

Bevorzugt enthält mindestens eines der eingesetzten hydrolysierbaren Silane mit mindestens einem nicht hydrolysierbaren Substituenten an dem nicht hydrolysierbaren Substituenten eine der vorstehend genannten funktionellen Gruppen. Über diese funktionelle Gruppe kann dann eine organische Vernetzung erfolgen, z.B. durch Reaktion der funktionellen Gruppen an den Silanen untereinander, wobei unterschiedliche oder gleiche funktionelle Gruppen miteinander reagieren können, oder mit funktionellen Gruppen an den nachstehend beschriebenen organischen Verbindungen, die ebenfalls in der Beschichtungszusammensetzung enthalten sein können.

Bevorzugte funktionelle Gruppen sind die Epoxid-, Säureanhydrid- und Amino- gruppe, wobei eine Kombination von mindestens einem hydrolysierbaren Silan, das an mindestens einem nicht hydrolysierbaren Substituenten eine oder mehrere Epoxidgruppen aufweist, und mindestens einem hydrolysierbaren Silan, das an mindestens einem nicht hydrolysierbaren Substituenten eine oder mehrere Amino- gruppen aufweist, besonders bevorzugt ist. Ganz besonders bevorzugt ist eine Kombination, die neben einem Epoxidsilan und einem Aminosilan zusätzlich mindestens ein hydrolysierbares Silan enthält, das an mindestens einem nicht hydrolysierbaren Substituenten eine oder mehrere Säureanhydridgruppen aufweist.



Bei den bevorzugten Epoxidsilanen der obigen allgemeinen Formel (I) hat a einen Wert von 1, X ist vorzugsweise C<sub>1-4</sub>-Alkoxy, besonders bevorzugt Methoxy und Ethoxy, und R ist ein nicht hydrolysierbarer Rest mit mindestens einer Epoxidgruppe, z. B. ein  
5 aliphatischer, cycloaliphatischer oder aromatischer Rest, insbesondere Alkylen, z. B. C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>-Alkylen, wie Methylen, Ethylen, Propylen und Butylen, mit mindestens einer Epoxidgruppe. Der Rest R ist bevorzugt ein Glycidyl-oxo-(C<sub>1-6</sub>)-alkylen-Rest. Konkrete Beispiele sind  $\beta$ -Glycidyl-oxoethyl,  $\gamma$ -Glycidyl-oxopropyl,  $\delta$ -Glycidyl-oxobutyl,  $\epsilon$ -Glycidyl-oxopentyl,  $\omega$ -Glycidyl-oxohexyl, und 2-(3,4-Epoxy-cyclohexyl)-ethyl. Besonders  
10 bevorzugt eingesetzte Epoxidsilane sind  $\gamma$ -Glycidyl-oxopropyltrimethoxysilan (GPTS) und  $\gamma$ -Glycidyl-oxopropyltriethoxysilan (GPTE).

Bevorzugte Aminosilane sind solche der obigen allgemeinen Formel (I), worin a einen Wert von 1 aufweist, X vorzugsweise C<sub>1-4</sub>-Alkoxy, besonders bevorzugt Methoxy und  
15 Ethoxy, ist und R ein nicht hydrolysierbarer Rest mit mindestens einer Aminogruppe ist, z. B. ein aliphatischer, cycloaliphatischer oder aromatischer Rest, insbesondere Alkylen, z. B. C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>-Alkylen, wie Methylen, Ethylen, Propylen und Butylen, mit mindestens einer primären, sekundären oder tertiären Aminogruppe. Beispielsweise ist R eine R<sup>1</sup><sub>2</sub>N-(Alkylen-NR<sup>1</sup>)<sub>x</sub>-alkylen-Rest, worin x 0 bis 5 ist, die Alkylengruppen gleich  
20 oder verschieden sein können und insbesondere die vorstehend genannten sein können, und R<sup>1</sup> gleich oder verschieden ist und Wasserstoff oder ein gegebenenfalls substituierter Alkylrest, z.B. die in obiger allgemeinen Formel (I) genannten, ist. R<sup>1</sup> kann auch ein zweiwertiger Rest, z.B. Alkylen, unter Bildung eines heterocyclischen Rings sein. Gegebenenfalls kann auch ein weiterer nicht hydrolysierbarer Rest, z.B.  
25 Alkyl, vorhanden sein (a = 2). Konkrete Beispiele für derartige Silane sind 3-Aminopropyltrimethoxysilan (APTS), 3-Aminopropyltriethoxysilan, N-(2-Aminoethyl)-3-aminopropyltrimethoxysilan, N-[N'-(2'-Aminoethyl)-2-aminoethyl]-3-aminopropyltrimethoxysilan, N-[3-(Triethoxysilyl)propyl]-4,5-dihydroimidazol und [N-(2-Aminoethyl)-3-aminopropyl]-methyldiethoxysilan. Besonders bevorzugt ist 3-Aminopropyltri-  
30 methoxysilan (APTS).

- Bevorzugte Anhydridsilane sind solche der obigen allgemeinen Formel (I), worin a einen Wert von 1 aufweist, X vorzugsweise C<sub>1-4</sub>-Alkoxy, besonders bevorzugt Methoxy und Ethoxy, ist und R ein nicht hydrolysierbarer Rest mit mindestens einer Anhydridgruppe ist, z. B. eine aliphatischer, cycloaliphatischer oder aromatischer Rest, insbesondere Alkylen, z. B. C<sub>1</sub>-C<sub>8</sub>-Alkylen, insbesondere C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Alkylen, wie Methylen, Ethylen, Propylen und Butylen, mit einer Anhydridgruppe. Bei der Anhydridgruppe, die ebenso wie die Epoxidgruppe zur Kondensation mit Aminogruppen befähigt ist, kann es sich z. B. um Reste handeln, die sich von Carbonsäureanhydriden, wie Bernsteinsäureanhydrid, Maleinsäureanhydrid oder Phthalsäureanhydrid, ableiten, die über einen der vorstehend genannten Reste, insbesondere C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Alkylen mit dem Siliciumatom verbunden sind. Beispiele sind [3-(Triethoxysilyl)propyl]bernsteinsäureanhydrid (Dihydro-3-(3-triethoxysilyl)propyl)-2,5-furandion, GF20) und [3-(Trimethoxysilyl)propyl]bernsteinsäureanhydrid.
- Gegebenenfalls können auch hydrolysierbare Silane oder Vorkondensate davon verwendet werden, die zumindest zum Teil organische Reste aufweisen, die mit Fluor substituiert sind. Hierfür können beispielsweise hydrolysierbare Siliciumverbindungen der allgemeinen Formel (I) mit mindestens einem nicht hydrolysierbaren Rest R eingesetzt werden, der z.B. durchschnittlich 2 bis 30 Fluoratome an Kohlenstoffatome gebunden aufweist, die vorzugsweise durch mindestens zwei Atome von Si getrennt sind. Als hydrolysierbare Gruppen können dabei z. B. solche eingesetzt werden, wie sie in Formel (I) für X angegeben sind. Konkrete Beispiele für Fluorsilane sind C<sub>2</sub>F<sub>5</sub>-CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>-SiZ<sub>3</sub>, n-C<sub>6</sub>F<sub>13</sub>-CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>-SiZ<sub>3</sub>, n-C<sub>8</sub>F<sub>17</sub>-CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>-SiZ<sub>3</sub>, n-C<sub>10</sub>F<sub>21</sub>-CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>-SiZ<sub>3</sub> mit Z = OCH<sub>3</sub>, OC<sub>2</sub>H<sub>5</sub> oder Cl, i-C<sub>3</sub>F<sub>7</sub>O-CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>-SiCl<sub>2</sub>(CH<sub>3</sub>), n-C<sub>6</sub>F<sub>13</sub>-CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>-SiCl<sub>2</sub>(CH<sub>3</sub>) und n-C<sub>6</sub>F<sub>13</sub>-CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>-SiCl(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>. Die Verwendung eines derartigen fluorierten Silans führt dazu, daß dem entsprechenden Überzug zusätzlich hydrophobe und oleophobe Eigenschaften verliehen werden. Derartige Silane werden in der DE 4118184 detailliert beschrieben. Bevorzugt beträgt der Anteil an fluorierten Silanen nicht mehr als 0,5 bis 2 Gew.-% bezogen auf das gesamte eingesetzte organisch modifizierte anorganische Polykondensat.

Von den eingesetzten hydrolysierbaren Silanen mit mindestens einem nicht hydrolysierbaren Substituenten für das Hydrolysat oder Kondensat weisen bevorzugt mindestens 40 Mol-%, bevorzugt mindestens 70 Mol-%, besonders bevorzugt mindestens 90 Mol-%, an mindestens einem nicht hydrolysierbaren Substituenten  
5 mindestens eine funktionelle Gruppe auf. In einer bevorzugten Ausführungsform besitzen alle eingesetzten hydrolysierbaren Silane mit mindestens einem nicht hydrolysierbaren Substituenten an mindestens einem nicht hydrolysierbaren Substituenten mindestens eine funktionelle Gruppe. Bei dem kombinierten Einsatz von Epoxidsilan, Aminosilan und Anhydridsilan beträgt das Verhältnis von Epoxidsilan/Aminosilan/Anhydridsilan bevorzugt 0,5 bis 1,5/1 bis 3/1 bis 3, bezogen auf die  
10 funktionellen Gruppen.

Für die Herstellung des Hydrolysats oder Kondensats können gegebenenfalls weitere hydrolysierbare Verbindungen eines Elements M als Matrixbildner eingesetzt  
15 werden. Dabei handelt es sich insbesondere um Verbindungen mindestens eines

Vorzugsweise machen die soeben genannten Verbindungen aber nicht mehr als 20 Mol-%, insbesondere nicht mehr als 10 Mol-% der insgesamt eingesetzten hydrolysierbaren monomeren Verbindungen aus. Besonders bevorzugt haben nicht mehr als 4 Mol-% bzw. 0 Mol-% der insgesamt eingesetzten hydrolysierbaren monomeren Verbindungen keinen nicht hydrolysierbaren Substituenten.

Die Beschichtungszusammensetzung umfaßt ferner mindestens eine Silberverbindung. Dabei kann es sich um in Wasser oder organischen Lösungsmitteln lösliche Silberverbindungen handeln, z.B.  $\text{AgNO}_3$ , bevorzugt werden die Silberionen aber in Form von Komplexverbindungen eingesetzt. Die Komplexbildner sind besonders bevorzugt Chelatkomplexbildner, d.h. zwei- oder mehrzählige Liganden, z.B. zwei- bis sechszählige Komplexbildner. Bei der im Lösungsmittel löslichen Silberverbindung handelt es sich daher insbesondere um einen Komplex von Silberionen mit Komplexbildnern, insbesondere Chelatkomplexbildnern. Solche Silberkomplexverbindungen werden z.B. durch Zugabe einer Silberverbindung und des Komplexbildners zu einem Lösungsmittel gebildet, und der gebildete Silber-Komplex wird dann in Form dieser Lösung für die Beschichtungszusammensetzung verwendet.

Die Silber(I)-ionen bzw. die Silber-Komplexverbindungen können unter reduzierenden Bedingungen zu Metall-Kolloiden reagieren. Beispiele für Komplexbildner, die mit Silber(I)-Ionen eine Silber-Komplexverbindung bilden, sind Halogenidionen, wie Iodid, Bromid und insbesondere Chlorid (bzw. die entsprechenden Halogenwasserstoffsäuren), Thioverbindungen, Thiocyanoverbindungen, Zucker, wie Pentosen und Hexosen, z.B. Glucose,  $\beta$ -Dicarbonylverbindungen, wie Diketone, z.B. Acetylacetonate, Ketoester, z.B. Acetessigsäureester und Allylacetoacetat, Etheralkohole, Carbonsäuren, Carboxylate, z.B. Acetat, Citrat oder Glykolat, Betaine, Diöle, Polyole, auch polymere wie Polyalkylenglycole, Kronenether, Phosphorverbindungen, Mercaptoverbindungen, wie 3-Mercaptopropyltrimethoxysilan und 3-Mercaptopropyltriethoxysilan, und Aminoverbindungen. Besonders bevorzugt werden Mercaptoverbindungen, wie Mercaptosilane, Aminoverbindungen, wie Aminosilane,

Mono-, Di-, Tri-, Tetraamine und höhere Polyamine, als Komplexbildner verwendet. Beispiele für organische Amine sind Triethylentetramin, Diethylentetramin, Diethylentriamin und Ethylendiamin. Beispiele für Aminosilane sind 3-Aminopropyltriethoxysilan, 3-Aminopropyltrimethoxysilan und insbesondere 2-Aminoethyl-3-aminopropyltrimethoxysilan (DIAMO), 2-Aminoethyl-3-aminopropyltriethoxysilan, Amino-  
5 hexyl-3-aminopropyltrimethoxysilan und Aminoethyl-3-aminopropyltriethoxysilan. Vorzugsweise werden Silberdiamin-Komplexverbindungen eingesetzt, wobei Komplexbildner mit mindestens zwei Aminogruppen, die Chelatkomplexe bilden können, sich besonders eignen. Von den Amino-Komplexbildnern sind die Aminosilane  
10 besonders bevorzugt.

Die Komplexbildner werden in vorteilhafter Weise in die sich bildende Matrix eingebaut, insbesondere zuerst in Form einer schwachen Koordinationsbindung zu sich bildendem  $\text{Ag}^0$  und dann vorzugsweise in Form einer Oberflächenmodifizierung  
15 der gebildeten Silberkolloide, was zur Stabilisierung der Silberkolloide in der Matrix beitragen kann. Die Oberflächenmodifizierung durch den Komplexbildner bewirkt eine verbesserte Verträglichkeit zwischen Matrix und oberflächenmodifiziertem Silberkolloid. Die Komplexbildner enthalten bevorzugt auch funktionelle oder nicht funktionelle Gruppen, die die Verträglichkeit der Silberkolloide mit der Matrix  
20 zusätzlich fördern. Dabei kann es sich beispielsweise um polare Gruppen (z.B. Hydroxy-, Amino- oder Carboxygruppen), die die Verträglichkeit mit hydrophilen Matrices bzw. dem entsprechenden Bindemittel fördern, oder um unpolare Gruppen (z.B. Alkylgruppen oder Arylgruppen), die die Verträglichkeit mit hydrophoben Matrices bzw. dem entsprechenden Bindemittel fördern, handeln.

25 Bei der Komplexierung erfolgt vermutlich eine Teilstabilisierung der Silberionen, so daß keine spontan oder durch Tageslicht induzierte Reduktion erfolgt. Überraschenderweise ergibt sich nach Reduktion zu  $\text{Ag}$ , etwa durch Wärmebehandlung oder UV-Bestrahlung unter Oxidation von vorhandenen organischen Verbindungen, trotz der umgebenden Komplexbildner eine hohe Mobilität von  $\text{Ag}^0$ , so daß sich  
30 Kolloide, z.B. von mehreren tausend Atomen, bilden können.

Bei Verwendung eines Komplexbildners beträgt das Verhältnis von Ag zu vorhandenen komplexierenden Gruppierungen vorzugsweise 1:0,1 bis 1:500, insbesondere 1:1 bis 1:200. Ein zweizähniger Komplexbildner weist z.B. 2 komplexierende Gruppierungen auf. Die Komplexbildner können zumindest teilweise auch als

5 Reduktionsmittel für die Silberionen fungieren. Weiter kommen gegebenenfalls die nachstehend beschriebenen Lösungsmittel, z.B. Alkohole oder Ketone, die sich bei der Hydrolyse und Kondensation bildenden Nebenprodukte, z.B. Alkohole, die eingesetzten hydrolysierbaren Verbindungen oder eine Kombination derselben als Reduktionsmittel in Betracht.

10

Gegebenenfalls können in die Beschichtungszusammensetzung auch nanoskalige anorganische Feststoffteilchen enthalten sein. Dadurch ergibt sich eine verbesserte mechanische Festigkeit (Kratzfestigkeit, Härte) der Beschichtung. Sie besitzen im allgemeinen eine Teilchengröße im Bereich von 1 bis 300 nm oder 1 bis 100 nm,

15 vorzugsweise 2 bis 50 nm und besonders bevorzugt 5 bis 20 nm. Dieses Material kann in Form eines Pulvers eingesetzt werden, es wird jedoch vorzugsweise in Form eines, insbesondere sauer oder alkalisch, stabilisierten Sols verwendet. Die nanoskaligen anorganischen Feststoffteilchen können aus beliebigen anorganischen Materialien bestehen, insbesondere bestehen sie jedoch aus Metallen oder Metallverbindungen

20 wie beispielsweise (gegebenenfalls hydratisierten) Oxiden wie ZnO, CdO, SiO<sub>2</sub>, TiO<sub>2</sub>, ZrO<sub>2</sub>, CeO<sub>2</sub>, SnO<sub>2</sub>, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, In<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, La<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Cu<sub>2</sub>O, Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub>, Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>, V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>, MoO<sub>3</sub> oder WO<sub>3</sub>, Chalkogeniden, Nitriden, Phosphiden, Phosphaten, Silikaten, Zirkonaten, Aluminaten oder Carbiden. Bei den nanoskaligen anorganischen Feststoffteilchen handelt es sich bevorzugt um ein Oxid, Oxidhydrat, Nitrid oder Carbid von Si, Al, B, Zn,

25 Cd, Ti, Zr, Ce, Sn, In, La, Fe, Cu, Ta, Nb, V, Mo oder W, besonders bevorzugt von Si, Al, B, Ti und Zr. Besonders bevorzugt werden Oxide bzw. Oxidhydrate eingesetzt. Bevorzugte nanoskalige anorganische Feststoffteilchen sind SiO<sub>2</sub>, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, ITO, ATO, AlOOH, ZrO<sub>2</sub> und TiO<sub>2</sub>. Beispiele für nanoskalige SiO<sub>2</sub>-Teilchen sind handelsübliche Kieselsäureprodukte, z.B. Kieselsole, wie die Levasile®, Kieselsole der Bayer AG,

30 oder pyrogene Kieselsäuren, z.B. die Aerosil-Produkte von Degussa.

Bei den nanoskaligen anorganischen Feststoffteilchen kann es sich um mit organischen Oberflächengruppen modifizierte nanoskalige anorganische Feststoffteilchen handeln. Bei der Oberflächenmodifizierung von nanoskaligen Feststoffteilchen handelt es sich um ein im Stand der Technik bekanntes Verfahren, wie es  
5 z.B. in WO 93/21127 (DE 4212633) und WO 98/51747 (DE 19746885) beschrieben ist.

In der Beschichtungszusammensetzung können weitere Additive enthalten sein, die in der Technik üblicherweise je nach Zweck und gewünschten Eigenschaften zugegeben  
10 werden. Konkrete Beispiele sind organische Verbindungen, Vernetzungsmittel, Lösungsmittel, organische und anorganische Farbpigmente, Farbstoffe, UV-Absorber, Gleitmittel, Verlaufsmittel, Netzmittel, Haftvermittler und Starter. Der Starter kann zur thermisch oder photochemisch induzierten Vernetzung dienen.

15 Gegebenenfalls können organische Verbindungen bzw. Vernetzungsmittel zur Beschichtungszusammensetzung zugegeben werden. Dabei kann es sich um organische Monomere, Oligomere oder Polymere handeln, die insbesondere mindestens zwei funktionelle Gruppen enthalten, die mit den funktionellen Gruppen der eingesetzten hydrolysierbaren Silane unter Bildung einer organischen  
20 Vernetzung reagieren können. Es handelt sich z. B. um aliphatische, cycloaliphatische oder aromatische Verbindungen. Bevorzugt eingesetzt werden organische Verbindungen mit mindestens zwei Epoxidgruppen oder mindestens zwei Aminogruppen. Der Einsatz der organischen Verbindungen kann zum Beispiel aus preislichen Gründen vorteilhaft sein. Die organische Verbindung wird insbesondere in  
25 einer Menge von nicht mehr als 30 Gew.-% eingesetzt.

Einsetzbare organische Epoxidverbindungen können z.B. von aliphatischen, cycloaliphatischen oder aromatischen Estern oder Ethern oder Mischungen davon, z. B. auf Basis von Ethylenglycol, 1,4-Butandiol, Propylenglycol, 1,6-Hexandiol, Cyclohexandimethanol, Pentaerythrit, Bisphenol A, Bisphenol F oder Glycerin, abgeleitet  
30 sein. Konkrete Beispiele für organische Verbindungen mit mindestens zwei

Epoxidgruppen sind 3,4-Epoxy cyclohexylmethyl-3,4-epoxy cyclohexancarboxylat, Bis-(3,4-epoxy cyclohexyl)adipat, 1,4-Butandiolglycidether, Cyclohexandimethanol-diglycidether, Glycerintriglycidether, Neopentylglycoldiglycidether, Pentaerythritpolyglycidether, 2-Ethylhexylglycidether, 1,6-Hexandiol diglycidether, Propylenglycoldiglycidether, Polypropylenglycoldiglycidether, Bisphenol-A-diglycidether, Bisphenol-F-diglycidether, Epoxidharze auf der Basis von Bisphenol-A, Epoxidharze auf Basis von Bisphenol-F und Epoxidharze auf Basis von Bisphenol-A/F. Konkrete Beispiele für organische Verbindungen mit mindestens zwei Aminogruppen sind 1,3-Diaminopentan, 1,5-Diamino-2-methylpentan, 1,4-Diaminocyclohexan, 1,6-Diaminohexan, Diethylendiamin, Triethylentetramin oder Isophorondiamin. Selbstverständlich können auch organische Verbindungen eingesetzt werden, die verschiedene funktionelle Gruppen tragen.

Beispiele für geeignete Lösungsmittel sind Alkohole, vorzugsweise niedere aliphatische Alkohole, wie Methanol, Ethanol, 1-Propanol, i-Propanol und 1-Butanol, Ketone, vorzugsweise niedere Dialkylketone wie Aceton und Methylisobutylketon, Ether, vorzugsweise niedere Dialkylether, wie Diethylether, Dibutylether und THF, Isopropoxyethanol, aromatische Kohlenwasserstoffe, wie Toluol und Xylol, Ester, wie Essigsäureethylester, Butoxyethanol, chlorierte Kohlenwasserstoffe, wie Chloroform, Sulfoxide, Sulfone, Amide, wie Dimethylformamid und Dimethylacetamid, und deren Gemische. Prinzipiell muß kein Lösungsmittel eingesetzt werden, insbesondere dann, wenn die Hydrolyse der hydrolysierbaren Silane zur Bildung von Alkoholen, wie z.B. den vorstehend genannten, führen. Selbstverständlich kann aber auch dann ein Lösungsmittel eingesetzt werden.

25

Bei der Auswahl des Lösungsmittels ist auch darauf zu achten, daß die in der Beschichtungszusammensetzung enthaltene Silberverbindung oder Silber-Komplexverbindung in dem Lösungsmittel vorzugsweise löslich ist. Daher ist es oft vorteilhaft, wenn als Lösungsmittel ein Lösungsmittel bzw. Lösungsmittelgemisch verwendet wird, das Wasser oder ein anderes polares Lösungsmittel, wie ein C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Alkohol, z.B. Methanol, Ethanol, n-Propanol, Isopropanol, Isobutanol oder n-Butanol, oder Aceton,

30



umfaßt. Die Silberkomplex-Verbindung kann zunächst in einem Lösungsmittel gebildet werden und als Lösung zur Beschichtungszusammensetzung, das auch ein anderes Lösungsmittel enthalten kann, gegeben werden.

5 Die Hydrolyse oder (Vor)kondensation der hydrolysierbaren Verbindungen erfolgt insbesondere nach dem Sol-Gel-Verfahren. Das Sol-Gel-Verfahren ist ein dem Fachmann geläufiges Verfahren. Die Hydrolyse oder Kondensation wird entweder in Abwesenheit eines Lösungsmittels oder vorzugsweise in einem wäßrigen oder wäßrig/organischen Reaktionsmedium, gegebenenfalls in Gegenwart eines sauren  
10 oder basischen Kondensationskatalysators wie HCl, HNO<sub>3</sub> oder NH<sub>3</sub> durchgeführt. Man erhält eine partielle Hydrolyse oder (Poly)kondensation der hydrolysierbaren Verbindungen (Vorkondensat). Der Kondensationsgrad kann ebenso wie die Viskosität, z.B. durch das Lösungsmittel, in zweckmäßiger Weise eingestellt werden. Das so erhaltene flüssige Sol wird zur Herstellung der Beschichtungszusammensetzung eingesetzt. Die Silberverbindung, z.B. in Form der Komplex-  
15 verbindung, und die anderen Komponenten können dann zugegeben werden. Natürlich können die Silberverbindungen, der Komplexbildner und die anderen Komponenten auch vor der Hydrolyse oder Kondensation in beliebiger Reihenfolge zugegeben werden.

20

Die Beschichtungszusammensetzung kann auf jede übliche Weise auf die Oberfläche des Gegenstandes aufgetragen werden. Hierbei können alle gängigen naßchemischen Beschichtungsverfahren eingesetzt werden. Beispiele sind Schleuderbeschichten, (Elektro)tauchbeschichten, Rakeln, Sprühen, Spritzen,  
25 Spinnen, Ziehen, Schleudern, Gießen, Rollen, Streichen, Flutbeschichten, Folien gießen, Messergießen, Slotcoating, Meniskus-Coating, Curtain-Coating, Walzenauftrag oder übliche Druckverfahren, wie Siebdruck oder Flexoprint. Die Menge der aufgetragenen Beschichtungszusammensetzung wird so gewählt, daß die gewünschte Schichtdicke erzielt wird. Beispielsweise wird so gearbeitet, daß  
30 Trockenschichtdicken im Bereich von 1 bis 15 µm und bevorzugt 2 bis 5 µm erhalten

werden. Ein Vorteil bei der vorliegenden Erfindung ist, daß die Schichtdicken sehr variabel gewählt werden können.

Nach Aufbringung der Beschichtungszusammensetzung auf den Gegenstand erfolgt  
5 gegebenenfalls eine Trocknung, z.B. bei Umgebungstemperatur (unter 40°C).

Die gegebenenfalls vorgetrocknete Beschichtung wird einer Behandlung mit Wärme und/oder Strahlung unterworfen, wobei die Silberkolloide gebildet werden. Es hat sich ergeben, daß die Silberkolloide durch die erfindungsgemäß eingesetzte Beschich-  
10 tungszusammensetzung überraschenderweise bereits bei niedrigen Temperaturen aus den Silberverbindungen gebildet werden. Bei der Behandlung kann es sich entweder um eine Wärmebehandlung oder um eine Bestrahlung handeln. In einer bevorzugten Ausführungsform erfolgt eine kombinierte Behandlung mit Wärme und Strahlung.

15

Die Bildung der Silberkolloide erfolgt insbesondere bei Temperaturen von unter 200°C, insbesondere unter 130°C, unter 100°C und sogar bereits unter 80°C. Die Silberkolloide werden z.B. unter alleiniger Wärmebehandlung im Bereich von 50 bis 100°C, bevorzugt von 60 bis 80°C bzw. 70 bis 80°C gebildet. Die Silberkolloide  
20 können auch nur durch Bestrahlung photochemisch bei Umgebungstemperatur gebildet werden. Zur Bestrahlung wird aktinische Strahlung, z. B. UV- oder Laserstrahlung oder Elektronenstrahlen, verwendet, um die Silberkolloide zu bilden. Besonders bevorzugt wird zur Bestrahlung UV-Strahlung eingesetzt.

25 Vorzugsweise wird eine Bestrahlung unter gleichzeitiger Wärmebehandlung durchgeführt. Dabei erfolgt bevorzugt eine Bestrahlung, insbesondere eine UV-Bestrahlung, bei einer Temperatur von 50 bis 100°C, insbesondere 60 bis 80°C. Diese kombinierte Behandlung findet z.B. über einen Zeitraum von 2 - 20 min statt. Bei einer entsprechenden Behandlung ohne Bestrahlung verlängert sich der  
30 Zeitraum der Behandlung um den Faktor 1,2 - 2.

Besonders wichtig ist die Erzeugung von größeren Kolloiden, z.B. mit 5 - 50 nm, 5 - 30 nm oder 5 - 20 nm und insbesondere 10 - 20 nm Durchmesser, da diese eine hohe Langzeitwirkung bewirken. Überraschenderweise hat sich gezeigt, daß durch UV-Strahlung und Wärmebehandlung Silberkolloide mit einem Durchmesser von z.B.

5 10 bis 50 nm oder 10 bis 30 nm besonders rasch gebildet werden, selbst wenn das Silber als Silberdiaminkomplex in die Zusammensetzung gegeben wird. Ohne UV-Bestrahlung werden mit der Wärmebehandlung kleinere Ag-Kolloide erzeugt (z.B. 5 - 20 nm). Die Silberkolloide werden gewissermaßen in situ in der aufgetragenen Beschichtung gebildet, wobei gegebenenfalls gleichzeitig die ersten

10 (Weiter)Kondensations- und Vernetzungsreaktionen für die beginnende Härtung der Beschichtung stattfinden.

Die Menge an in der Beschichtungszusammensetzung eingesetzter Silberverbindung richtet sich nach der gewünschten Konzentration an Silberkolloiden.

15

Die Härtung der Beschichtungszusammensetzung zur Erlangung der silberkolloidhaltigen Beschichtung kann bei Temperaturen von unter 300°C, bevorzugt nicht mehr als 200°C und insbesondere nicht mehr als 130°C erfolgen. Bevorzugt wird zur Härtung die Wärmebehandlung zur Bildung der Silberkolloide einfach fortgesetzt,

20 also etwa bei Temperaturen unter 100°C oder unter 80°C, z.B. bei Temperaturen von 50 bis 100°C oder 60 bis 80°C. Die Dauer der Aushärtung kann mehrere Stunden, z.B. mehr als 2 h, und mehr betragen. Natürlich verkürzt sich der Zeitraum bei Erhöhung der Temperatur. Durch die Bildung der Silberkolloide bei niedrigen Temperaturen kann in vorteilhafter Weise ein bei den sonst erforderlichen höheren

25 Temperaturen schnelles Aushärten der Beschichtung vermieden werden, so daß den Kolloiden Zeit zur Bildung gegeben wird. Andererseits finden bei der Wärmebehandlung zur Bildung der Kolloide schon erste Kondensationsprozesse und/oder Vernetzungsreaktionen in der Beschichtung statt, die zu einer erhöhten Viskosität führen, was zur Stabilisierung der Silberkolloide beiträgt. Gegebenenfalls ist auch

30 eine photochemische Härtung möglich.

Es wird eine Beschichtung mit einer organisch modifizierten anorganischen Matrix erhalten, d.h. neben dem anorganischen Matrixgrundgerüst sind auch organische Seitengruppen, die gegebenenfalls untereinander oder über organische Verbindungen vernetzt sind, oder andere organische Bestandteile enthalten. Durch eine  
5 Temperaturerhöhung ist eine Reduktion des organischen Anteils möglich.

Durch das erfindungsgemäße Verfahren ist es nun möglich, Beschichtungszusammensetzungen herzustellen, die noch keine Silberkolloide enthalten, diese zur Beschichtung von Substraten, insbesondere Kunststoffsubstraten, zu verwenden  
10 und durch Behandlung mit Wärme und/oder Strahlung Silberkolloide der gewünschten Größe und in der gewünschten Konzentration von mehreren Gew.-% herzustellen. So können z.B. 0,1 bis 40 Gew.-% und insbesondere 1 bis 10 Gew.-% Silberkolloide in der fertigen Beschichtung vorhanden sein. Die Beschichtung kann bei niedrigen Temperaturen erhalten werden, so daß sich auch temperatur-  
15 empfindliche Substrate, z.B. temperaturempfindliche Kunststoffe, ohne weiteres damit beschichten lassen. Außerdem zeigen die Beschichtungen ein sehr gutes Elastizitätsverhalten, so daß auch flexible Substrate, die sich bei Druck leicht (reversibel) verformen, beschichtet werden können.

20 Die erfindungsgemäßen beschichteten Gegenstände zeigen eine stark biozide Wirkung auch über längere Zeiträume, besonders in Verbindung mit flüssigen Medien. Es ergeben sich insbesondere mikrobiozid wirkende Beschichtungen auf verschiedenen Substraten in Verbindung mit Lösungen mit einer Wirksamkeit über mehrere Monate. Es hat sich gezeigt, daß die Verwendung solcher Beschichtungen  
25 auf Medikamentenfläschchen, die mit Augen oder der Nase in Berührung kommen, jede bakterielle Kontamination unterbindet.

Die erfindungsgemäß beschichteten Gegenstände eignen sich daher insbesondere für desinfizierende, konservierende, kosmetische, pharmazeutische oder medizinische  
30 Zwecke. Gegenstände aus dem pharmazeutischen bzw. medizinischen Bereich, insbesondere Behälter für Arzneimittel oder Gegenstände bzw. Komponenten, die

mit dem menschlichen Körper in Berührung kommen und bei denen Keimfreiheit erforderlich ist, sind bevorzugte Anwendungsgebiete.

Die folgenden Beispiele erläutern die Erfindung, ohne sie zu beschränken.

5

### BEISPIEL 1

#### Herstellung eines bakterizid beschichteten Substrats mit thermischer Härtung

##### a) Synthese der Silberkomplex-Lösung:

10 0,28 g Silbernitrat werden in 30 g Ethanol (96%) angelöst. Nach 30 Minuten Rühren werden 13 g Isopropanol und 4 g Aceton zugegeben und es wird weitere 15 Minuten gerührt. Zur Komplexbildung werden 1,7 g N-(2-Aminoethyl-3-amino-propyl)trimethoxysilan unter starkem Rühren langsam zugetropft.

##### 15 b) Synthese der Beschichtungszusammensetzung:

0,03 Mol 3-Glycidyloxypropyltrimethoxysilan (GPTMS) (7,09 g) werden mit 4,05 g 0,01 n Salpetersäure zwei Stunden bei Raumtemperatur vorhydrolysiert.

20 Es werden 0,07 Mol Dihydro-3-(3-(triethoxysilyl)propyl)-2,5-furandion (GF 20) vorgelegt und unter Eiskühlung und starkem Rühren werden 0,07 Mol 3-Amino-propyltrimethoxysilan (APTMS) langsam zugetropft. Anschließend wird mit 33,9 g Isopropoxyethanol (IPE) verdünnt und 30 Minuten bei Raumtemperatur gerührt. Es werden 18,90 g 0,01 n Salpetersäure zugegeben und 15 Minuten bei Raumtemperatur gerührt. Danach wird mit 43,3 g IPE verdünnt und das GPTMS-Vorhydrolysat eingerührt.

25

Nach 15 Minuten Rühren werden 28,38 g der in a) hergestellten Silberkomplex-Lösung zugegeben und es wird weitere 15 Minuten bei Raumtemperatur gerührt.

30

c) Auftrag und Behandlung:

Der Auftrag auf das Substrat kann z.B. durch Tauchen, Fluten oder Spinnen erfolgen. Die Schichten werden auf Glas eine Stunde bei 130°C, auf PE 6 Stunden bei 80°C ausgehärtet.

5

**BEISPIEL 2**

**Herstellung eines bakterizid beschichteten Substrats unter photochemischer Erzeugung der Silberkolloide**

10 0,03 Mol 3-Glycidyloxypropyltrimethoxysilan (GPTMS) werden mit 4,05 g 0,01 n Salpetersäure zwei Stunden bei Raumtemperatur vorhydrolysiert.

Es werden 0,07 Mol Dihydro-3-(3-(triethoxysilyl)propyl)-2,5-furandion (GF 20) vorgelegt und unter Eiskühlung und starkem Rühren werden 0,07 Mol 3-Aminopropyl-  
15 trimethoxysilan (APTMS) langsam zugetropft. Anschließend wird mit 33,9 g Isopropoxyethanol (IPE) verdünnt und 30 Minuten bei Raumtemperatur gerührt. Es werden 18,90 g 0,01 n Salpetersäure zugegeben und 15 Minuten bei Raumtemperatur gerührt. Danach wird mit 43,3 g IPE verdünnt und das GPTMS-Vorhydrolysat eingerührt.

20

Nach 15 Minuten Rühren werden 28,38 g der in Beispiel 1a) hergestellten Silberkomplex-Lösung zugegeben und es wird weitere 15 Minuten bei Raumtemperatur gerührt.

25 Der Auftrag der Beschichtungszusammensetzung auf ein Substrat kann z.B. durch Tauchen, Fluten oder Spinnen erfolgen. Zur Erzeugung der Ag-Kolloide wird das beschichtete Substrat im UV-Härtungsstand der Firma Beltron bei halber Leistung beider Lampen mit einer Geschwindigkeit von 0,8 m/min dreimal belichtet. Nach UV-Belichtung werden die Schichten auf Glas eine Stunde bei 130°C, auf PE 6 Stunden  
30 bei 80°C ausgehärtet.

**BEISPIEL 3**

**Herstellung eines bakterizid beschichteten Substrats mit einem wasserbasierten System unter photochemischer Erzeugung der Silberkolloide**

- 5 0,5 Mol 3-Glycidyloxypropyltriethoxysilan GPTES (139,21 g) werden mit 1,5 Mol 0,1 n Salzsäure (27 g) 5 Stunden bei Raumtemperatur hydrolysiert. Das dabei entstandene Ethanol wird am Rotationsverdampfer bei 35°C Badtemperatur und 40 mbar abgezogen. Anschließend werden 463,0 g Levasil 200 S (Kieselöl) 16 Stunden bei Raumtemperatur eingerührt. 5 Mol% (bezogen auf GPTES) N-(2-Aminoethyl-3-aminopropyl)trimethoxysilan (DIAMO) (5,56 g) werden unter starkem Rühren
- 10 langsam zugetropft und eine Stunde eingerührt.

- 326,7 g (0,05 Mol Ag) der in Beispiel 1a) hergestellten Silberkomplex-Lösung werden zum Sol gegeben und 30 Minuten eingerührt. Anschließend wird das silberhaltige
- 15 Sol durch ein 5 µm Filter filtriert.

- Der Auftrag der Beschichtungszusammensetzung auf ein Substrat kann z.B. durch Tauchen, Fluten oder Spinnen erfolgen. Zur Erzeugung der Silberkolloide werden die beschichteten Substrate im UV-Härtungsstand (Typ 60/II) der Firma Beltron bei
- 20 halber Leistung beider Lampen und einer Bandgeschwindigkeit von 3 m/min dreimal belichtet. Die belichteten Schichten (z.B. auf Stahl oder Aluminium) werden bei 130°C vier Stunden gehärtet.

PATENTANSPRÜCHE

1. Mikrobizid beschichteter Gegenstand, insbesondere Behälter, dadurch gekennzeichnet, daß auf mindestens einem Teil des Gegenstandes eine Beschichtung mit einer Silberkolloide enthaltenden, organisch modifizierten anorganischen Matrix vorhanden ist, die erhältlich ist durch Aufbringen einer Beschichtungszusammensetzung umfassend a) ein Hydrolysat oder Kondensat auf Basis von mindestens einem hydrolysierbaren Silan mit mindestens einem nicht hydrolysierbaren Substituenten und b) eine Silberverbindung, auf die Oberfläche des Gegenstandes und Behandlung mit Wärme und/oder Strahlung unter Bildung der silberkolloidhaltigen Beschichtung.
2. Mikrobizid beschichteter Gegenstand nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß der Gegenstand zumindest an den beschichteten Teilen eine Kunststoffoberfläche aufweist oder aus Kunststoff besteht.
3. Mikrobizid beschichteter Gegenstand nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, daß die Silberverbindung eine Silber-Komplexverbindung, insbesondere eine Silberdiamin-Komplexverbindung, ist.
4. Mikrobizid beschichteter Gegenstand nach Anspruch 3, dadurch gekennzeichnet, daß die Silberverbindung eine Silber-Komplexverbindung mit 2-Aminoethyl-3-aminopropyltrimethoxysilan, 2-Aminoethyl-3-aminopropyltriethoxysilan, Aminohexyl-3-aminopropyltriethoxysilan oder Aminohexyl-3-aminopropyltrimethoxysilan ist.
5. Mikrobizid beschichteter Gegenstand nach einem der Ansprüche 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, daß die Beschichtungszusammensetzung ein Hydrolysat oder Kondensat auf Basis eines oder mehrerer Silane der allgemeinen Formel (I)





umfaßt, worin die Reste R gleich oder verschieden sind und nicht hydrolysierbare Gruppen darstellen, die Reste X gleich oder verschieden sind und hydrolysierbare Gruppen oder Hydroxylgruppen bedeuten und a den Wert 1, 2 oder 3 hat:

5

6. Mikrobizid beschichteter Gegenstand nach einem der Ansprüche 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet, daß die Beschichtungszusammensetzung ein Hydrolysat oder Kondensat auf Basis

10

- a) mindestens eines hydrolysierbaren Silans, das an mindestens einem nicht hydrolysierbaren Substituenten eine oder mehrere Epoxidgruppen aufweist,  
b) mindestens eines hydrolysierbaren Silans, das an mindestens einem nicht hydrolysierbaren Substituenten eine oder mehrere Aminogruppen aufweist,  
und

15

- c) mindestens eines hydrolysierbaren Silans, das an mindestens einem nicht hydrolysierbaren Substituenten eine oder mehrere Säureanhydridgruppen aufweist,

umfaßt.

20

7. Verfahren zur Herstellung eines mikrobizid beschichteten Gegenstandes mit einer silberkolloidhaltigen Beschichtung, die eine organisch modifizierte anorganische Matrix aufweist, bei dem man eine Beschichtungszusammensetzung, umfassend  
a) ein Hydrolysat oder Kondensat auf Basis von mindestens einem  
25 hydrolysierbaren Silan mit mindestens einem nicht hydrolysierbaren Substituenten und b) eine Silberverbindung, auf zumindest einem Teil der Oberfläche des Gegenstandes aufbringt und mit Wärme und/oder Strahlung unter Bildung der silberkolloidhaltigen Beschichtung behandelt.

8. Verfahren nach Anspruch 7, dadurch gekennzeichnet, daß die Behandlung bei einer Temperatur unter 200°C, insbesondere nicht mehr als 130°C, durchgeführt wird.
- 5 9. Verfahren nach Anspruch 7 oder 8, dadurch gekennzeichnet, daß die Silberkolloide durch UV-Bestrahlung und/oder Wärmebehandlung bei Temperaturen von 50 bis 100°C erhalten werden.
- 10 10. Verwendung eines mikrobizid beschichteten Gegenstandes nach einem der Ansprüche 1 bis 6 für desinfizierende, konservierende, kosmetische, pharmazeutische oder medizinische Zwecke.
11. Verwendung eines mikrobizid beschichteten Gegenstandes nach Anspruch 10 zur Aufbewahrung von Feststoffen oder Flüssigkeiten, insbesondere Arzneimitteln.

# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No  
PCT/EP 01/08167

## A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

IPC 7 C09D183/04 C09D183/02 C09D4/00 C09D183/08 C08K5/00

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

## B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

IPC 7 C09D C08K

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)

EPO-Internal, WPI Data, PAJ

## C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
P,X	DE 199 35 230 A (FEINCHEMIE GMBH SEBNITZ) . 8 February 2001 (2001-02-08) claims 1-4,8-11,15 page 2, line 3 - line 6 page 4, line 12 - line 20 page 4, line 45 -page 5, line 33 ----	1,2
X	EP 0 459 003 A (KABUSHIKIKAISHA NIPPAN KENKYUS) 4 December 1991 (1991-12-04) claims 1-3 page 2, line 24 - line 30 page 2, line 55 - line 58 page 5, line 5 - line 17 ---- -/--	1



Further documents are listed in the continuation of box C.



Patent family members are listed in annex.

### \* Special categories of cited documents :

- \*A\* document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
- \*E\* earlier document but published on or after the international filing date
- \*L\* document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
- \*O\* document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
- \*P\* document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

- \*T\* later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
- \*X\* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
- \*Y\* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.
- \*Z\* document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

9 October 2001

Date of mailing of the international search report

19/10/2001

Name and mailing address of the ISA

European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2  
NL - 2280 HV Rijswijk  
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,  
Fax: (+31-70) 340-3016

Authorized officer

Depijper, R

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No

PCT/EP 01/08167

C.(Continuation) DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	PATENT ABSTRACTS OF JAPAN vol. 1998, no. 06, 30 April 1998 (1998-04-30) & JP 10 036713 A (NISSHIN STEEL CO LTD), 10 February 1998 (1998-02-10) abstract ---	1
A	PATENT ABSTRACTS OF JAPAN vol. 1999, no. 01, 29 January 1999 (1999-01-29) & JP 10 279885 A (NITSUPAN KENKYUSHO:KK;HOKKAI CAN CO LTD), 20 October 1998 (1998-10-20) abstract ---	1
X	PATENT ABSTRACTS OF JAPAN vol. 015, no. 017 (C-0796), 14 January 1991 (1991-01-14) & JP 02 264074 A (YOSHIO ICHIKAWA), 26 October 1990 (1990-10-26) abstract ---	1
X	PATENT ABSTRACTS OF JAPAN vol. 1996, no. 05, 31 May 1996 (1996-05-31) & JP 08 027404 A (NIPPON SHEET GLASS CO LTD), 30 January 1996 (1996-01-30) abstract ---	1
A	US 4 571 365 A (ASHLOCK LYSANDER T ET AL) 18 February 1986 (1986-02-18) claim 1 ---	1
A	DE 43 29 279 A (KALLIES KARL HEINZ) 2 March 1995 (1995-03-02) claims 1-5 ---	1
A	EP 0 518 142 A (DOW CORNING) 16 December 1992 (1992-12-16) claim 1 page 2, line 3 - line 15 -----	1

# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

In International Application No

PCT/EP 01/08167

Patent document cited in search report		Publication date	Patent family member(s)	Publication date
DE 19935230	A	08-02-2001	DE 19935230 A1	08-02-2001
EP 0459003	A	04-12-1991	EP 0459003 A1	04-12-1991
JP 10036713	A	10-02-1998	NONE	
JP 10279885	A	20-10-1998	NONE	
JP 02264074	A	26-10-1990	NONE	
JP 08027404	A	30-01-1996	NONE	
US 4571365	A	18-02-1986	US 4500669 A	19-02-1985
			US 4702773 A	27-10-1987
			US 4540634 A	10-09-1985
DE 4329279	A	02-03-1995	DE 4329279 A1	02-03-1995
EP 0518142	A	16-12-1992	US 5246979 A	21-09-1993
			DE 69214726 D1	28-11-1996
			DE 69214726 T2	13-03-1997
			EP 0518142 A1	16-12-1992
			JP 5239165 A	17-09-1993
			KR 228364 B1	01-11-1999

# INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP 01/08167

<b>A. KLASSIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES</b> IPK 7 C09D183/04 C09D183/02 C09D4/00 C09D183/08 C08K5/00		
Nach der Internationalen Patentklassifikation (IPK) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPK		
<b>B. RECHERCHIERTE GEBIETE</b> Recherchierte Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole) IPK 7 C09D C08K		
Recherchierte aber nicht zum Mindestprüfstoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Gebiete fallen		
Während der internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (Name der Datenbank und evtl. verwandte Suchbegriffe) EPO-Internal, WPI Data, PAJ		
<b>C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN</b>		
Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Beitr. Anspruch Nr.
P, X	DE 199 35 230 A (FEINCHEMIE GMBH SEBNITZ) 8. Februar 2001 (2001-02-08) Ansprüche 1-4, 8-11, 15 Seite 2, Zeile 3 - Zeile 6 Seite 4, Zeile 12 - Zeile 20 Seite 4, Zeile 45 - Seite 5, Zeile 33 ---	1, 2
X	EP 0 459 003 A (KABUSHIKIKAISHA NIPPAN KENKYUS) 4. Dezember 1991 (1991-12-04) Ansprüche 1-3 Seite 2, Zeile 24 - Zeile 30 Seite 2, Zeile 55 - Zeile 58 Seite 5, Zeile 5 - Zeile 17 ---	1
-/-		
<input checked="" type="checkbox"/> Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen <input checked="" type="checkbox"/> Siehe Anhang Patentfamilie		
* Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen : *A* Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist *E* älteres Dokument, das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist *L* Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt) *O* Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht *P* Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist *T* Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeldedatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist *X* Veröffentlichung von besonderer Bedeutung, die beanspruchte Erfindung kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden *Y* Veröffentlichung von besonderer Bedeutung, die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren anderen Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann naheliegend ist *G* Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist		
Datum des Abschlusses der internationalen Recherche 9. Oktober 2001		Absendedatum des internationalen Recherchenberichts 19/10/2001
Name und Postanschrift der Internationalen Recherchenbehörde Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentlaan 2 NL - 2280 HV Rijswijk Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl, Fax: (+31-70) 340-3016		Bevollmächtigter Bediensteter Depijper, R

## INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

 Internationales Aktenzeichen  
 PCT/EP 01/08167

C.(Fortsetzung) ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN		
Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
X	PATENT ABSTRACTS OF JAPAN vol. 1998, no. 06, 30. April 1998 (1998-04-30) & JP 10 036713 A (NISSHIN STEEL CO LTD), 10. Februar 1998 (1998-02-10) Zusammenfassung ---	1
A	PATENT ABSTRACTS OF JAPAN vol. 1999, no. 01, 29. Januar 1999 (1999-01-29) & JP 10 279885 A (NITSUPAN KENKYUSHO:KK;HOKKAI CAN CO LTD), 20. Oktober 1998 (1998-10-20) Zusammenfassung ---	1
X	PATENT ABSTRACTS OF JAPAN vol. 015, no. 017 (C-0796), 14. Januar 1991 (1991-01-14) & JP 02 264074 A (YOSHIO ICHIKAWA), 26. Oktober 1990 (1990-10-26) Zusammenfassung ---	1
X	PATENT ABSTRACTS OF JAPAN vol. 1996, no. 05, 31. Mai 1996 (1996-05-31) & JP 08 027404 A (NIPPON SHEET GLASS CO LTD), 30. Januar 1996 (1996-01-30) Zusammenfassung ---	1
A	US 4 571 365 A (ASHLOCK LYSANDER T ET AL) 18. Februar 1986 (1986-02-18) Anspruch 1 ---	1
A	DE 43 29 279 A (KALLIES KARL HEINZ) 2. März 1995 (1995-03-02) Ansprüche 1-5 ---	1
A	EP 0 518 142 A (DOW CORNING) 16. Dezember 1992 (1992-12-16) Anspruch 1 Seite 2, Zeile 3 - Zeile 15 -----	1

# INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlichung

, die zur selben Patentfamilie gehören

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP 01/08167

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument		Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
DE 19935230	A	08-02-2001	DE 19935230 A1	08-02-2001
EP 0459003	A	04-12-1991	EP 0459003 A1	04-12-1991
JP 10036713	A	10-02-1998	KEINE	
JP 10279885	A	20-10-1998	KEINE	
JP 02264074	A	26-10-1990	KEINE	
JP 08027404	A	30-01-1996	KEINE	
US 4571365	A	18-02-1986	US 4500669 A	19-02-1985
			US 4702773 A	27-10-1987
			US 4540634 A	10-09-1985
DE 4329279	A	02-03-1995	DE 4329279 A1	02-03-1995
EP 0518142	A	16-12-1992	US 5246979 A	21-09-1993
			DE 69214726 D1	28-11-1996
			DE 69214726 T2	13-03-1997
			EP 0518142 A1	16-12-1992
			JP 5239165 A	17-09-1993
			KR 228364 B1	01-11-1999